

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 501 163 A2**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **92101517.8**

(51) Int. Cl.⁵: **C08L 71/12**, C08L 25/00,
C08L 27/12, C08K 3/38,
C08K 5/49

(22) Anmeldetag: **30.01.92**

(30) Priorität: **26.02.91 DE 4105924**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
02.09.92 Patentblatt 92/36

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE ES FR GB LI NL

(71) Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
W-6700 Ludwigshafen(DE)

(72) Erfinder: **Zeltner, Doris, Dr.**

Viehtrifstrasse 94

W-6725 Römerberg(DE)

Erfinder: **Feldmann, Heike, Dr.**

B 4,2

W-6800 Mannheim 1(DE)

Erfinder: **Seelert, Stefan, Dr.**

Albrecht-Dürer-Ring 23 a

W-6710 Frankenthal(DE)

Erfinder: **Weiss, Robert, Dr.**

Brüsseler-Ring 53

W-6700 Ludwigshafen(DE)

(54) **Rauchgasarme thermoplastische Formmassen.**

(57) Rauchgasarme thermoplastische Formmassen, enthaltend

A) 5 bis 94 Gew.-% eines Polyphenylenethers,

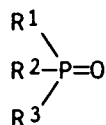
B) 5 bis 94 Gew.-% eines vinylaromatischen Polymeren,

C) 1 bis 30 Gew.-% eines Flammenschutzmittels und

D) 0 bis 60 Gew.-% üblicher Zusatzstoffe in wirksamen Mengen

dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente C) aus einer Mischung aus

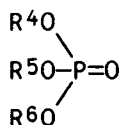
C1) mindestens einem Phosphinoxid der allgemeinen Formel I



I

wobei R¹, R² und R³ gleiche oder verschiedene Alkyl-, Aryl-, Alkylaryl- oder Cycloalkylgruppen mit 8 bis 40 C-Atomen bedeuten und

C2) mindestens einem Phosphat der allgemeinen Formel II



II

in der die Substituenten R⁴, R⁵ und R⁶ gleiche oder verschiedene Alkyl-, Aryl-, Alkylaryl- oder Cycloalkylgruppen mit 8 bis 40 C-Atomen bedeuten,

EP 0 501 163 A2

sowie

C3) einer Borverbindung
aufgebaut ist.

Die Erfindung betrifft rauchgasarme thermoplastische Formmassen, enthaltend

- A) 5 bis 94 Gew.-% eines Polyphenylenethers,
- B) 5 bis 94 Gew.-% eines vinylaromatischen Polymeren,
- c) 1 bis 30 Gew.-% eines Flammenschutzmittels und

5 D) 0 bis 60 Gew.-% üblicher Zusatzstoffe in wirksamen Mengen
dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente C) aus einer Mischung aus
C1) mindestens einem Phosphinoxid der allgemeinen Formel I



15 wobei R¹, R² und R³ gleiche oder verschiedene Alkyl-, Aryl-, Alkylaryl- oder Cycloalkylgruppen mit 8 bis 40 C-Atomen bedeuten und
C2) mindestens einem Phosphat der allgemeinen Formel II



25 in der die Substituenten R⁴, R⁵ und R⁶ gleiche oder verschiedene Alkyl-, Aryl-, Alkylaryl- oder Cycloalkylgruppen mit 8 bis 40 C-Atomen bedeuten,
sowie

C3) einer Borverbindung
aufgebaut ist.

30 Außerdem betrifft die Erfindung die Verwendung dieser Formmassen zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern sowie die aus den erfindungsgemäßen Formmassen erhältlichen Formkörper.

Aus der DE-A 25 46 621 ist die Verwendung von Triarylphosphaten, wie Triphenylphosphat, zur Flammenschutzrüstung thermoplastischer Formmassen auf der Basis von Polyphenylenethern (PPE) und Styrolpolymerisaten bekannt. Der Zusatz von Phosphinoxiden ist aus der US-A 42 78 588 bekannt.

35 Eine Kombination beider Phosphorverbindungen ist aus der DE-A 32 34 033 bekannt. Die mechanischen Eigenschaften sind jedoch nicht zufriedenstellend. Zusätzlich verschlechtern die Phosphorverbindungen drastisch die Rauchgasdichte der Formkörper, wodurch die Anwendungsmöglichkeiten erheblich eingeschränkt werden (z.B. Anwendung in der Flugzeugindustrie).

Aus der EP-A 364 729 sind Kombinationen von Borverbindungen mit Fluorverbindungen in PPE/PS (HIPS) Formmassen bekannt, welche die Rauchgasdichte verringern. Gegebenenfalls enthaltende höhermolekulare Phosphate sind Weichmacher, wobei von der zusätzlichen Verwendung der üblichen niedermolekularen Phosphorverbindungen abgeraten wird.

Der Zusatz der Fluorverbindung beeinflusst jedoch die mechanischen Eigenschaften der Formkörper, insbesondere verschlechtert sich die multiaxiale Schlagzähigkeit.

45 Aus der US-A 3 919 356 ist der Zusatz von Zinkborat in Kombination mit Antimonverbindungen bekannt. Nachteilig ist die Toxizität der Antimonverbindungen.

Weiterhin ist aus der DE-A 27 51 329 bekannt, daß Formmassen mit niedermolekularem Polyphenylenether Flammenschutzmittel enthalten können.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, thermoplastische Formmassen auf der Basis von PPE und vinylaromatischen Polymerisaten zur Verfügung zu stellen, die selbstverlöschend mit geringer Rauchgasdichte sind und gleichzeitig gute mechanische Eigenschaften insbesondere multiaxiale Zähigkeit sowie Fließfähigkeit aufweisen.

Demgemäß wurden die eingangs definierten rauchgasarmen thermoplastischen Formmassen gefunden.

Bevorzugte Formmassen dieser Art und ihre Verwendung sind den Unteransprüchen zu entnehmen.

55 Die in den erfindungsgemäßen Formmassen enthaltenen Polyphenylenether A) sind an sich bekannt. Die Polyphenylenether A) sind in den erfindungsgemäßen Formmassen in einer Menge von 5 bis 94, bevorzugt 20 bis 79 und insbesondere 30 bis 68 Gew.-% enthalten.

Es handelt sich um Verbindungen auf Basis von substituierten, insbesondere disubstituierten Polypheno-

nylenethern, wobei der Ethersauerstoff der einen Einheit an den Benzolkern der benachbarten Einheit gebunden ist. Vorzugsweise werden in 2- und/oder 6-Stellung zum Sauerstoffatom substituierte Polyphenylenether verwendet. Als Beispiele für Substituenten sind Halogenatome wie Chlor oder Brom und Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, die vorzugsweise kein α -ständiges tertiäres Wasserstoffatom aufweisen, z.B. Methyl-, Ethyl-, Propyl- oder Butylreste zu nennen. Die Alkylreste können wiederum durch Halogenatome wie Chlor oder Brom oder durch eine Hydroxylgruppe substituiert sein. Weitere Beispiele möglicher Substituenten sind Alkoxireste, vorzugsweise mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen oder gegebenenfalls durch Halogenatome und/oder Alkylgruppen substituierte Phenylreste. Ebenfalls geeignet sind Copolymere verschiedener Phenole wie z.B. Copolymere von 2,6-Dimethylphenol und 2,3,6-Trimethylphenol. Selbstverständlich können auch Gemische verschiedener Polyphenylenether eingesetzt werden.

Beispiele für Polyphenylenether sind Poly(2,6-dilauryl-1,4-phenylenether), Poly(2,6-diphenyl-1,4-phenylenether), Poly(2,6-dimethoxy-1,4-phenylenether), Poly(2,6-diethoxy-1,4-phenylenether), Poly(2-methoxy-6-ethoxy-1,4-phenylenether), Poly(2-ethyl-6-stearyloxy-1,4-phenylenether), Poly(2,6-dichlor-1,4-phenylenether), Poly(2-methyl-6-phenyl-1,4-phenylenether), Poly(2,6-dibenzyl-1,4-phenylenether), Poly(2-ethoxy-1,4-phenylenether), Poly(2-chlor-1,4-phenylenether), Poly(2,5-dibrom-1,4-phenylenether). Bevorzugt werden Polyphenylenether eingesetzt, bei denen die Substituenten Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen sind, wie Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylenether), Poly(2,6-diethyl-1,4-phenylenether), Poly(2-methyl-6-ethyl-1,4-phenylenether), Poly(2-methyl-6-propyl-1,4-phenylenether), Poly(2,6-dipropyl-1,4-phenylenether) und Poly(2-ethyl-6-propyl-1,4-phenylenether).

Unter Polyphenylenethern im Sinne der Erfindung sollen auch solche verstanden werden, die mit Monomeren wie Fumarsäure, Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid modifiziert sind.

Derartige Polyphenylenether sind u.a. in der WO 87/00540 beschrieben.

Hinsichtlich der physikalischen Eigenschaften der Polyphenylenether werden solche bevorzugt, die eine Grenzviskosität von 0,18 bis 0,7 dl/g, gemessen in Choroform bei 25 °C, aufweisen.

Dies entspricht einem mittleren Molekulargewicht $\bar{M}_w$ (Gewichtsmittel) von 8000 bis 60000.

Bevorzugte Polyphenylenether B) weisen ein mittleres Molekulargewicht von 40000 bis 50000 auf. Niedermolekulare Polyphenylenether B) mit einem $\bar{M}_w$ von 12000 bis 30000, insbesondere 15000 bis 25000 eignen sich gleichfalls für die erfindungsgemäßen rauchgasarmen Formmassen, insbesondere in Kombination mit Pigmenten.

Die Komponente B) ist in den erfindungsgemäßen Formmassen in Mengen von 5 bis 94, bevorzugt 20 bis 79 und insbesondere 30 bis 68 Gew.-% enthalten, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A) bis C) sowie gegebenenfalls D).

Die Komponente B) ist ein vinylaromatisches Polymer, das vorzugsweise mit dem eingesetzten Polyphenylenether verträglich ist.

Das Molekulargewicht dieser Polymeren liegt im allgemeinen im Bereich von 1500 bis 2.000.000, vorzugsweise im Bereich von 70.000 bis 1.000.000.

Beispiele für bevorzugte, mit Polyphenylenethern verträgliche vinylaromatische Polymere sind der Monographie von O. Olabisi, Polymer-Polymer Miscibility, 1979, S. 224 bis 230 und 245 zu entnehmen.

Es kommen sowohl Homo- als auch Copolymerisate von vinylaromatischen Monomeren mit 8 bis 12 C-Atomen in Betracht.

Als monovinylaromatische Verbindungen kommen dabei insbesondere Styrol in Betracht, ferner die kern- oder seitenkettenalkylierten Styrole. Als Beispiele seien Chlorstyrol, α -Methylstyrol, Styrol, p-Methylstyrol, Vinyltoluol und p-tert.-Butylstyrol genannt. Vorzugsweise wird jedoch Styrol allein verwendet.

Die Homopolymerisate werden im allgemeinen nach den bekannten Verfahren in Masse, Lösung oder Suspension hergestellt (vgl. Ullmanns Enzyklopädie der techn. Chemie, Band 19, Seiten 265 bis 272, Verlag Chemie, Weinheim 1980). Die Homopolymerisate können Gewichtsmittel des Molekulargewichts $\bar{M}_w$ von 100 bis 300 000 aufweisen, die nach üblichen Methoden bestimmt werden können.

Als Comonomere zur Herstellung von Copolymerisaten kommen z.B. (Meth)acrylsäure, (Meth)acrylsäurealkylester mit 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest, Acrylnitril und Maleinsäureanhydrid sowie Maleinsäureimide, Acrylamid und Methacrylamid sowie deren N,N oder N-alkylsubstituierten Derivate mit 1 - 10 C-Atomen im Alkylrest in Frage.

Die Comonomeren sind je nach ihrer chemischen Struktur in unterschiedlichen Mengen in den Styrolpolymerisaten enthalten. Entscheidend für den Gehalt an Comonomeren im Mischpolymerisat ist die Mischbarkeit des Copolymerisates mit dem Polyphenylenether. Solche Mischungsgrenzen sind bekannt und beispielsweise in der US-P 4 360 618, 4 405 753 und in der Veröffentlichung von J.R. Fried, G.A. Hanna, Polymer Eng. Scie. Band 22 (1982) Seite 705 ff beschrieben. Die Herstellung der Copolymeren erfolgt nach bekannten Verfahren, die beispielsweise in Ullmanns Enzyklopädie der techn. Chemie, Band 19, Seite 273 ff, Verlag Chemie, Weinheim (1980) beschrieben sind. Die Copolymerisate haben im allgemeinen Gewichts-

mittel des Molekulargewichtes (M_w) von 10 000 bis 300 000, die nach üblichen Methoden bestimmt werden können.

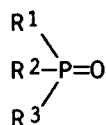
Bei der Komponente B) handelt es sich vorzugsweise um schlagfest modifiziertes Polystyrol, dessen Kautschukgehalt im allgemeinen von 3 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 4 bis 15 Gew.-% beträgt.

Die meist angewandten Verfahren zur Herstellung schlagzähmodifizierter Styrolpolymerisate sind die Polymerisation in Masse oder Lösung in Gegenwart eines Kautschuks, wie es beispielsweise in der US-Patentschrift 2 694 692 beschrieben ist, und Verfahren zur Massesuspensionspolymerisation, wie sie beispielsweise in der US-Patentschrift 2 862 906 beschrieben sind. Selbstverständlich sind auch andere Verfahren anwendbar, sofern die gewünschte Teilchengröße der Kautschukphase eingestellt wird.

Als Kautschuke werden die üblicherweise für die Schlagzähmodifizierung von Styrolpolymerisaten gebräuchlichen natürlichen oder synthetischen Kautschuke eingesetzt. Geeignete Kautschuke im Sinne der Erfindung sind neben Naturkautschuk z.B. Polybutadien, Polyisopren und Mischpolymerisate des Butadiens und/oder Isoprens mit Styrol und anderen Comonomeren, die eine Glasatemperatur, bestimmt nach K.H. Illers und H. Breuer, Kolloidzeitschrift 190 (1), 16 - 34 (1963), unter -20°C besitzen.

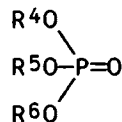
Es können auch Mischungen von schlagfest modifizierten und nichtschlagfest modifizierten vinylaromatischen Polymeren eingesetzt werden, wobei das Mischungsverhältnis beliebig ist.

Als Komponente C) enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen eine Mischung aufgebaut aus C1) mindestens einem Phosphinoxid der allgemeinen Formel I



wobei R^1 , R^2 und R^3 gleiche oder verschiedene Alkyl-, Aryl-, Alkylaryl- oder Cycloalkylgruppen mit 8 bis 40 C-Atomen bedeuten und

C2) mindestens einem Phosphat der allgemeinen Formel II



in der die Substituenten R^4 , R^5 und R^6 gleiche oder verschiedene Alkyl-, Aryl-, Alkylaryl- oder Cycloalkylgruppen mit 8 bis 40 C-Atomen bedeuten,

sowie

C3) einer Borverbindung.

Beispiele für Phosphinoxide C1) sind Triphenylphosphinoxid, Tritolylphosphinoxid, Trisnonylphenylphosphinoxid, Tricyclohexylphosphinoxid, Tris-(n-butyl)-phosphinoxid, Tris-(n-hexyl)-phosphinoxid, Tris-(n-octyl)-phosphinoxid, Tris-(cyanoethyl)-phosphinoxid, Benzylbis-(cyclohexyl)-phosphinoxid, Benzylbisphenylphosphinoxid, Phenylbis-(n-hexyl)-phosphinoxid. Besonders bevorzugt eingesetzt werden Triphenylphosphinoxid, Tricyclohexylphosphinoxid, Tris-(n-octyl)-phosphinoxid und Tris-(cyanoethyl)-phosphinoxid.

Als Phosphate C2) kommen vor allem alkyl- und arylsubstituierte Phosphate in Betracht. Beispiele sind Phenylbisdodecylphosphat, Phenylbisneopentylphosphat, Phenylethylhydrogenphosphat, Phenyl-bis-(3,5,5-trimethylhexylphosphat), Ethyldiphenylphosphat, Bis-(2-ethylhexyl)-p-tolyl-phosphat, Tritolylphosphat, Trixylylphosphat, Trimesitylphosphat, Bis-(2-ethylhexyl)-phenylphosphat, Tris-(nonylphenyl)-phosphat, Bis-(dodecyl)-p-(tolyl)-phosphat, Tricresylphosphat, Triphenylphosphat, Di-butylphenylphosphat, p-Tolyl-bis-(2,5,5-trimethylhexyl)-phosphat, 2-Ethylhexyldiphenylphosphat. Besonders geeignet sind Phosphorverbindungen, bei denen jedes R ein Aryl-Rest ist. Ganz besonders geeignet ist dabei Triphenylphosphat, Trixylylphosphat sowie Trimesitylphosphat. Des weiteren können auch cyclische Phosphate eingesetzt werden. Besonders geeignet ist hierbei Diphenylpentaerythritol-diphosphat.

Besonders bevorzugt sind Mischungen aus folgenden Phosphinoxid C1)- und Phosphat C2)-Kombinationen: Triphenylphosphinoxid-Triphenylphosphat oder Trixylylphosphat, Tricyclohexylphosphinoxid und Triphenylphosphat, Tris(cyanoethyl)phosphinoxid und Triphenylphosphat, Tris-(n-octyl)-phosphinoxid und Triphenylphosphat. Es können auch Mischungen aus mehreren Phosphinoxiden und Phosphaten eingesetzt werden, wie etwa die Mischung Triphenylphosphinoxid, Triphenylphosphat, Trixylylphosphat.

Das Molekulargewicht beträgt im allgemeinen nicht mehr als 1000, bevorzugt 150 bis 800.

Unter Borverbindungen C3) sollen erfindungsgemäß sowohl anorganische als auch organische Borverbindungen verstanden werden.

Beispiele für anorganische Borverbindungen sind Borsäure, B_2O_3 und Salze der Borsäure, bevorzugt mit Alkali- oder Erdalkalimetallen. Besonders bevorzugt sind Borsäure, Natriumborat und Boroxid.

Organische Borverbindungen C3 sind beispielsweise Tetraphenylborate z.B. Natriumtetraphenylborat und Tribenzylborat.

Die Zusammensetzung der Komponente C) beträgt im allgemeinen (bezogen auf den Gehalt der gesamten Komponente C)

10 C1) 1 bis 98,9, bevorzugt 10 bis 85 und insbesondere 20 bis 70 Gew.-%

C2) 1 bis 98,9, bevorzugt 10 bis 85 und insbesondere 20 bis 70 Gew.-%

C3) 0,1 bis 70, bevorzugt 5 bis 50 und insbesondere 10 bis 30 Gew.-%.

Der Gehalt der Komponente C) in den erfindungsgemäßen Formmassen beträgt 1 bis 30, vorzugsweise 1 bis 20 und insbesondere 2 bis 15 und ganz besonders 5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A) bis C) und gegebenenfalls D).

Als Komponente D) können die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen auch übliche Zusatzstoffe und Verarbeitungshilfsmittel enthalten. Der Anteil dieser Zusätze beträgt im allgemeinen nicht mehr als 60, insbesondere nicht mehr als 50 und ganz besonders nicht mehr als 30 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente A) bis D).

20 Als Zusatzstoffe seien Schlagzähmodifizier genannt, die in Mengen bis zu 20 Gew.-%, bevorzugt bis zu 15 Gew.-% enthalten sein können und welche verschieden von Komponente B) sind.

Geeignet sind übliche Kautschuke, z.B. Acrylatkautschuk und Polymerisate konjugierter Diene, wie Polybutadienkautschuk und Polyisoprenkautschuk. Die Dienpolymerisate können, in an sich bekannter Weise, teilweise oder vollständig hydriert sein. Außerdem kommen z.B. in Betracht: Acrylnitrilbutadienkautschuk, hydrierter Styrolbutadienkautschuk, Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk, Polybutylen- und Polyoctenamerkautechuke, Ionomere, Blockcopolymere aus vinylaromatischen Monomeren mit Dienen wie Butadien oder Isopren (an sich bekannt aus EP-A 62 282) mit dem Aufbau M^1M^2 -, $M^1M^2M^1M^2$ - oder $M^1M^2M^1$ -, wobei diese Blockpolymerisate auch statistische Segmente enthalten können, sowie Stern-Block-Copolymere. Als besonders geeignet haben sich Polymerisate konjugierter Diene wie Polybutadienkautschuk oder Polyisoprenkautschuk erwiesen. Derartige synthetische Kautschuke sind dem Fachmann geläufig und zusammenfassend in "Ullmanns Encyklopädie der Technischen Chemie", 4. Auflage, Bd. 13, Seiten 595 bis 634, Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1977, beschrieben.

Als Zusatzstoffe seien genannt Hitze- und Lichtstabilisatoren, Gleit- und Entformungsmittel, Färbemittel, wie Farbstoffe und Pigmente in üblichen Mengen. Weitere Zusatzstoffe sind Verstärkungsmittel wie 35 Glasfasern, Asbestfasern, Kohlenstoff-Fasern, aromatische Polyamidfasern und/oder Füllstoffe, Gipsfasern, synthetische Calciumsilikate, Kaolin, calciniertes Kaolin, Wollastonit, Talkum und Kreide.

Auch niedermolekulare oder hochmolekulare Polymere kommen als Zusatzstoffe in Betracht, wobei Polyethylenwachs als Gleitmittel besonders bevorzugt ist.

Als Pigmente kommen z.B. in Frage TiO_2 und Ruße.

40 Bei Verwendung von TiO_2 liegt die mittlere Teilchengröße im Bereich von 50 - 400 nm, insbesondere 150 - 240 nm. Techn. Verwendung finden Rutil und Anatas, die gegebenenfalls mit Metalloxiden, z.B. Al-oxid, Si-Oxiden, Oxiden des Zn oder Siloxanen beschichtet sind.

Als Ruße sollen mikrokristalline, feinteilige Kohlenstoffe verstanden werden (vgl. Kunststofflexikon, 7. Auflage 1980).

45 Als geeignet seien die Ofenruße, Acetylenruße, Gasruße sowie die durch thermische Herstellung erhältlichen Thermalruße genannt.

Die Teilchengrößen liegen vorzugsweise im Bereich von 0,01 bis 0,1 μm und die Oberflächen im Bereich von 10^2 bis 10^4 m^2/g (BET/ASTM D 3037) bei DBP-Absorptionen von 10^2 bis 10^3 ml/100 g (ASTM d 2414).

50 Über Art und Menge dieser Zusatzstoffe lassen sich die gewünschten Eigenschaften der Endprodukte in weitem Maße steuern.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen erfolgt zweckmäßigerweise durch Mischen der Komponenten bei Temperaturen im Bereich von 250 bis 320 °C in üblichen Mischvorrichtungen, wie z.B. Knetern, Banburymischen und Einschneckenextrudern, vorzugsweise mit einem 55 Zweischneckenextruder. Um eine möglichst homogene Formmasse zu erhalten, ist eine intensive Durchmischung notwendig. Die Reihenfolge des Mischens der Komponenten kann variiert werden, es können zwei oder gegebenenfalls drei Komponenten vorgemischt sein oder es können auch alle Komponenten gemeinsam gemischt werden.

Aus den erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen lassen sich z.B. durch Spritzguß oder Extrusion Formkörper mit guten mechanischen Eigenschaften herstellen, die insbesondere eine verbesserte Fließfähigkeit und multiaxiale Schlagzähigkeit sowie eine sehr geringe Rauchgasdichte aufweisen. Pigmentierte Formmassen mit niedermolekularen Polyphenylenethern weisen darüberhinaus eine helle Eigenfarbe

5 auf.

Infolge dieses Eigenschaftsspektrums eignen sich die aus den erfindungsgemäßen Formmassen herstellbaren Formkörper besonders für Anwendungen im Flugzeugbau.

Beispiele und Vergleichsbeispiele 1 bis 12

10

Es wurden folgende Komponenten eingesetzt:

Komponente A/1

15 Poly(-2,6-dimethyl-1,4-phenylenether) mit einer Grenzviskosität von 0,50 dl/g, gemessen in CHCl_3 bei 25° C, entsprechend einem $\overline{M}_w$ von 43000.

Komponente B/1

20 Schlagfestes Polystyrol mit 13 Gew.-% Polybutadien, mittlere Teilchengröße 2 bis 3 μm .

Komponente B/2

Schlagfestes Polystyrol mit 8 Gew.-% Polybutadien, mittlere Teilchengröße 5,5 μm .

25

Komponente C(1)

C1(1): Triphenylphosphinoxid

C1(2): Tricyclohexylphosphinoxid

30

Komponente C(2)

C2(1): Triphenylphosphat

C2(2): Trixylylphosphat

35

Komponente C(3)

C3(1): Borsäure

C3(2): Boroxid

40

C3(3): Natriumborat

Komponente D/1

Polytetrafluorethylen

45

Komponente D/2

Polyvinylidenfluorid

50

Komponente D/3

Styrol-hydriertes Polybutadien-Styrol-Dreiblockcopolymer mit einer Brookfield Viskosität von 1500 (Kraton® G 1650, Firma Shell AG).

55

Herstellung der Formmassen

Die Komponenten A bis C) sowie gegebenenfalls D) wurden auf einem Zweiwellenextruder bei 290° C gemischt und aufgeschmolzen. Der Schmelzstrang wurde durch ein Wasserbad geführt und granuliert. Das

EP 0 501 163 A2

getrocknete Granulat wurde bei 280 ° C zu Normkleinstäben gespritzt.

Die Flammenschutzprüfung erfolgte im vertikalen Brandschutztest an 1,6 mm Feststäben nach den Vorschriften der Underwriter Laboratories UL 94 zur Einordnung in eine der Brandklassen VE-0, VE-1 oder VE-2.

5 Die Rauchgasdichte wurde nach ASTM E 662-79 ermittelt.

Die Messung der multiaxialen Zähigkeiten erfolgte anhand des Durchstoßtests und der daraus ermittelten Durchstoßarbeit W_{ges} nach DIN 53 443.

Die Zusammensetzung der Formmassen und die Ergebnisse der Messungen sind den Tabellen 1 und 2 zu entnehmen.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 1: Zusammensetzung der Formmassen

Beispiele	A [Gew.-%]	B [Gew.-%]	C1 [Gew.-%]	C2 [Gew.-%]	C3 [Gew.-%]	D [Gew.-%]
1	A(1) 66	B(1) 22	C1(1) 4,4	C2(1) 1,6	C3(1) 1,6	D(3) 1,6
2	A(1) 65,2	B(1) 21,8	C1(2) 2,6	C2(1) 6,2	C3(2) 2,6	D(3) 1,6
3*	A(1) 66	B(1) 22	-	C2(1) 8,8	C3(1) 1,6	D(3) 1,6
4*	A(1) 67	B(1) 22,6	C1(1) 4,4	C2(1) 4,4	-	D(3) 1,6
5*	A(1) 72,5	B(1) 24,15	-	-	C3(1) 1,6	D(1) 0,15, D(3) 1,6
6	A(1) 73,4	B(1) 18,5	C1(1) 2,7	C2(1) 2,7	C3(1) 2,7	-
7	A(1) 44	B(2) 44	C1(2) 3,4	C2(2) 1,8	C3(1) 3,4	D(3) 3,4
8*	A(1) 43,1	B(2) 43,1	-	C2(2) 5,2	C3(1) 3,4	D(3) 3,4, D(2) 1,8
9*	A(1) 44,9	B(2) 44,8	C1(2) 3,4	C2(2) 1,8	-	D(3) 3,4, D(2) 1,8
10*	A(1) 47,25	B(2) 47,25	-	-	C3(1) 3,4	D(3) 3,4, D(2) 1,8
11*	A(1) 89	-	C1(1) 1,8	C2(1) 1,8	C3(3) 1,8	D(3) 5,6
12*	A(1) 88,9	-	C1(1) 1,8	C2(1) 1,8	C3(3) 1,8	D(3) 5,6, D(1) 0,1

* zum Vergleich

Tabelle 2: Eigenschaften der Formmassen

Beispiel	Wges [Nm]	Brandklasse nach UL 94 1,6 mm Brandstab	Rauchgasdichte nach ASTM E 662 in DS-Einheiten			
			1,5 min	4 min	8 min	
1	70	V0	31	151	277	
2	69	V0	23	126	240	
3*	65	V0	27	198	305	
4*	56	V0	102	749	657	
5*	34	V1	19	137	237	
6	49	V0	19	103	187	
7	43	V1	31	154	261	
8*	44	V1	48	169	253	
9*	61	V1	138	598	746	
10*	39	V--	26	175	231	
11*	55	V0	17	102	201	
12*	49	V0	20	103	227	

*) zum Vergleich

Beispiele und Vergleichsbeispiele 13 bis 23

Komponente A/2

Poly(-2,6-dimethyl-1,4-phenylenether) mit einem mittleren Molekulargewicht (Gewichtsmittelwert) $\bar{M}_w$ von 16000.

Komponente A/3

Poly(-2,6-dimethyl-1,4-phenylenether) mit einem $\overline{M}_w$ von 24000.

Komponente A/4

5 Poly(-2,6-dimethyl-1,4-phenylenether) mit einem $\overline{M}_w$ von 40000.

Komponente B/1 gemäß den Beispielen 1 bis 12

Die Komponenten C(1), C(2), C(3) und Komponente D(1) entsprachen den Beispielen 1 bis 12

10

Komponente D/4

Titandioxid (Kronos® CL220 (Rutil-Typ der Firma Bayer AG, Leverkusen)) mit einem mittleren Teilchen-
durchmesser von 0,28 μm .

15

Die Herstellung und Verarbeitung der Formmassen erfolgte gemäß den Beispielen 1 bis 12. Zusätzlich wurde die Farbqualität der Formkörper durch Remissionsmessungen an 60 mm Rundscheiben gemäß Cielab DIN 6164 geprüft.

Die Zusammensetzungen der Formmassen und die Ergebnisse der Messungen sind den Tabellen 3 und 4 zu entnehmen.

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 3

Beispiele	A [Gew.-%]	D [Gew.-%]	C1 [Gew.-%]	C2 [Gew.-%]	C3 [Gew.-%]	D [Gew.-%]
13*	A(4) 40,7	B(1) 40,7	C1(1) 6,0	C2(1) 6,1	-	D(4) 6,5
14*	A(2) 40,7	B(1) 40,7	C1(1) 6,0	C2(1) 6,1	-	D(4) 6,5
15*	A(3) 40,7	B(1) 40,7	C1(2) 12,1	-	-	D(4) 6,5
16	A(2) 40,7	B(1) 40,7	C1(1) 4,0	C2(1) 4,0	C3(1) 4,1	D(4) 6,5
17*	A(4) 51,9	B(1) 34,6	-	-	C3(2) 8,7	D(4) 4,3 + D(1) 0,5
18*	A(3) 49,8	B(1) 33,2	C1(1) 4,1	-	C3(2) 8,3	D(4) 4,1 + D(1) 0,5
19*	A(3) 49,8	B(1) 33,2	-	C2(2) 4,1	C3(2) 8,3	D(4) 4,1 + D(1) 0,5
20	A(3) 49,8	B(1) 33,2	C1(2) 2,0	C2(2) 2,1	C3(2) 8,3	D(4) 4,1 + D(1) 0,5
21*	A(4) 41,2	B(1) 50,4	-	-	C3(3) 8,2	D(1) 0,2
22	A(3) 41,2	B(1) 50,4	C1(1) 2,7	C2(1) 2,7	C3(3) 2,7	D(1) 0,2
23	A(2) 41,2	B(1) 50,4	C1(1) 1	C2(2) 4,5	C3(3) 2,7	D(1) 0,2

* zum Vergleich

Tabelle 4: Eigenschaften der Formmassen

Beispiel	Remission [%]	Brandklasse nach UL 94 1,6 mm	Rauchgasdichte nach ASTM E 662 in DS-Einheiten 1,5 min	4 min	8 min
13*	50	V1	140	550	800
14*	51	V2	160	560	850
15*	49	V1	150	540	820
16	45	V1	18	105	207
17*	30	V2	80	350	490
18*	39	V0	30	152	267
19*	37	V0	25	147	282
20	41	V0	35	161	270
21*	29	V2	203	533	817
22	42	V2	180	512	766
23	40	V2	197	542	785

*) zum Vergleich

55 Patentansprüche

1. Rauchgasarme thermoplastische Formmassen, enthaltend
 - A) 5 bis 94 Gew.-% eines Polyphenylenethers,

- B) 5 bis 94 Gew.-% eines vinylaromatischen Polymeren,
 C) 1 bis 30 Gew.-% eines Flammenschutzmittels und
 D) 0 bis 60 Gew.-% üblicher Zusatzstoffe in wirksamen Mengen
 dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente C) aus einer Mischung aus
 C1) mindestens einem Phosphinoxid der allgemeinen Formel I



wobei R¹, R² und R³ gleiche oder verschiedene Alkyl-, Aryl-, Alkylaryl- oder Cycloalkylgruppen mit 8 bis 40 C-Atomen bedeuten und
 C2) mindestens einem Phosphat der allgemeinen Formel II



in der die Substituenten R⁴, R⁵ und R⁶ gleiche oder verschiedene Alkyl-, Aryl-, Alkylaryl- oder Cycloalkylgruppen mit 8 bis 40 C-Atomen bedeuten,
 sowie
 C3) einer Borverbindung aufgebaut ist.

2. Rauchgasarme thermoplastische Formmassen nach Anspruch 1, enthaltend
 20 bis 79 Gew.-% der Komponente A)
 20 bis 79 Gew.-% der Komponente B)
 1 bis 20 Gew.-% der Komponente C).
3. Rauchgasarme thermoplastische Formmassen nach Anspruch 1, enthaltend
 5 bis 93 Gew.-% A)
 5 bis 93 Gew.-% B)
 1 bis 30 Gew.-% C)
 1 bis 50 Gew.-% eines faser- oder teilchenförmigen Füllstoffes oder deren Mischungen als Komponente D).
4. Rauchgasarme thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 3, in denen die Komponente C aus
 1 bis 98,9 Gew.-% C1),
 1 bis 98,9 Gew.-% C2) und
 0,1 bis 70 Gew.-% C3)
 aufgebaut ist, wobei die Gewichtsangaben sich auf den Gesamtgehalt der Komponente C) beziehen.
5. Rauchgasarme thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 4, in denen die Komponente C1) aus Triphenylphosphinoxid oder Tricyclohexylphosphinoxid oder Tris-(n-octyl)phosphinoxid oder Tris-(n-butyl)phosphinoxid oder deren Mischungen aufgebaut ist.
6. Rauchgasarme thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 5, in denen die Komponente C2) aus Triphenylphosphat oder Trixylylphosphat oder Trimesitylphosphat oder Tricyclohexylphosphat oder Trihexylphosphat oder deren Mischungen aufgebaut ist.
7. Rauchgasarme thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 6, in denen die Komponente

C3) aus Borsäure oder Bortrioxid oder Alkali- bzw. Erdalkaliboraten oder deren Mischungen aufgebaut ist.

5 **8.** Verwendung der rauchgasarmen thermoplastischen Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 zur Herstellung von Formkörpern, Fasern und Folien.

9. Formkörper erhältlich aus den rauchgasarmen thermoplastischen Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 7.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55